

# ESTUDO DO SISTEMA COMPÓSITO POLI(CLORETO DE VINILO) RÍGIDO/CARBONATO DE CÁLCIO

STUDY OF THE COMPOSITE SYSTEM POLY(VINYL CHLORIDE)  
RIGID/CALCIUM CARBONATE

ESTUDIO DEL SISTEMA INTEGRADO poli(cloruro de vinilo)  
RÍGIDO/CARBONATO DE CALCIO

José Reinas dos Santos André ([jandre@ipq.pt](mailto:jandre@ipq.pt)) \*

## RESUMO

As formulações do poli(cloreto de vinilo (PVC) utilizadas na indústria são bastante variáveis dependendo da experiência adquirida por cada unidade produtiva. Contudo, sobre a influência dos aditivos nas propriedades do composto vinílico a literatura disponível é escassa e em alguns casos contraditória. No presente trabalho estudou-se a influência do teor da carga de carbonato de cálcio, antes e após envelhecimento artificial, nas propriedades do PVC rígido. Para o efeito, na caracterização mecânica deste polímero foram realizados ensaios de tracção, de impacto e de microdureza. Quanto à caracterização estrutural, morfológica e química recorreu-se à cromatografia de permeação por gel, microscopia electrónica de varrimento e espectroscopia de infravermelho. A carga de carbonato de cálcio, presente nas formulações do PVC rígido em estudo, para além do papel de agente de reforço e de substituinte de volume, também desempenha um efeito protector, comparável ao efeito de outros aditivos específicos adicionados para o efeito.

Palavras-chave: PVC, poli(cloreto de vinilo), carbonato de cálcio, envelhecimento.

## ABSTRACT

The formulations of poly(vinyl chloride (PVC) used in industry are quite variable depending on the experience acquired by each production unit. However, the influence of additives on the properties of the compound vinyl available in literature is scarce and sometimes contradictory. In this work the influence of the amount of calcium carbonate before and after artificial aging on the properties of rigid PVC. For such, the mechanical characterization of this polymer tensile, impact and micro hardness tests were carried out. As for the structural, morphological and chemical characterization, gel permeation

chromatography, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy was used. The calcium carbonate, present in the formulations of rigid PVC studied, beyond the role of a reinforcing agent and substituent volume, also plays a protective effect comparable to the effect of other additives added for specific effect.

Keywords: PVC, poly(vinyl chloride), calcium carbonate, aging.

## RESUMÉN

Las formulaciones de cloruro de polivinilo (PVC) utilizados en la industria son muy variables dependiendo de la experiencia adquirida por cada unidad de producción. Sin embargo, la influencia de los aditivos en las propiedades de los compuestos de vinilo disponibles en la literatura es escasa y a veces contradictoria. En este trabajo se estudió la influencia de la cantidad de carbonato de calcio antes y después de envejecimiento artificial de las propiedades del PVC rígido. Por ejemplo, en la caracterización mecánica de este polímero se llevaron a cabo ensayos de tracción, impacto y microdureza. En cuanto a la caracterización estructural, morfológica y química se utilizó la cromatografía de permeación en gel, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja. El carbonato de calcio, presente en las formulaciones de PVC rígido estudiado, más allá del papel de un agente de refuerzo y el volumen sustituyente, juega también un efecto protector similar al efecto de otros aditivos añadidos para producir determinados efectos.

Palabras clave: PVC, carbonato de calcio poli (cloruro de vinilo), el envejecimiento.

\* Licenciado em Química Industrial pela Universidade de Coimbra, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade do Minho e Doutor em Ciências e Engenharia dos Materiais pela Universidade de Aveiro. Professor Adjunto na Unidade Técnico-Científica de Engenharia e Tecnologia da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico da Guarda.

Submetido: 21 Maio 2010  
Aceite: 15 Outubro 2010

## 1. INTRODUÇÃO

Pese embora a instabilidade da resina de PVC e a sua dificuldade de processamento, actualmente, é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com um consumo superior a 36 milhões de toneladas no ano de 2008, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 43 milhões toneladas por ano (Chemical Market Associates, 2008).

O PVC pode ser considerado como um dos plásticos mais versáteis. Devido à necessidade de proceder à incorporação de aditivos na resina, o PVC pode ter as suas características alteradas dentro de uma ampla gama de propriedades, em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível. Esta grande faixa de variação de propriedades permite que o PVC seja utilizado em aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos, para uso na construção civil, até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se também, em parte, à sua adequação aos mais variados processos de processamento, podendo o mesmo ser injectado, extrudido, calandrado, citando somente algumas das possibilidades de transformação.

Os plásticos contêm para além da matriz molecular, impurezas e aditivos. Os aditivos são substâncias que se adicionam aos polímeros com o objectivo de se obterem determinadas propriedades, tanto durante a transformação, como no produto final.

Estudos realizados por Gordon *et. al.* (2003) permitem concluir que a adesão carga/polímero e a dispersão da carga no seio do polímero podem afectar significativamente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) ou seja a mobilidade das cadeias do polímero. A adesão do polímero à carga depende do tipo de carga e do seu tratamento de superfície. De acordo com os mesmos autores é possível aumentar a adesão pela adição de pequenas quantidades de outro polímero com maior polaridade do que o PVC.

A bibliografia é controversa sobre o efeito da adesão nas propriedades intrínsecas e de uso. Gordon *et. al.* (2003) consideram que uma carga com maior módulo que o polímero e com boa adesão induz um aumento significativo do módulo do polímero. Uma boa adesão para além de melhorar significativamente a rigidez do polímero,

contribui para um elevado valor de resistência à tracção e um reduzido valor de alongamento à rotura.

Lambla e Shreiber (1980) verificaram que, em geral, o tratamento de superfície das cargas e em particular o do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), conduzia a um aumento da rigidez do polímero, assim como a uma melhoria da resistência e do alongamento à rotura antes e após o envelhecimento, contradizendo, neste último caso, a opinião de Gordon *et. al.* (2003).

Segundo Yoshiga *et. al.* (2004) o tipo de adesão existente entre  $\text{CaCO}_3$  e o PVC é essencialmente de natureza mecânica, resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga, normalmente rugosa e com cavidades e outras irregularidades. Os mesmos autores, que estudaram o sistema PVC reciclado com a carga de  $\text{CaCO}_3$ , constatarem a diminuição da tensão de rotura com o aumento da quantidade de carga utilizada.

Trabalho mais recente de Rodolfo e Mei (2009) permite concluir que a incorporação da argila numa matriz polimérica de PVC promove o aumento do módulo, devido ao efeito de reforço, e da diminuição da tensão de rotura e alongamento na rotura, sinónimo de fragilização do sistema composto dada a presença de inclusões na resina, o que corrobora os resultados de Yoshiga *et. al.* (2004), se bem que com uma carga diferente.

É objectivo deste trabalho contribuir para o esclarecimento e compreensão do efeito da carga nas propriedades mecânicas antes e após envelhecimento artificial de uma formulação de PVC rígido. Particular atenção é dada à adesão carga/polímero com o objectivo de interpretar o efeito deste aditivo nas propriedades mecânicas do composto. Assim, procurar-se-á determinar a influência do teor de  $\text{CaCO}_3$  na morfologia, nas ligações químicas, na alteração da distribuição de massas moleculares e essencialmente no seu efeito nas propriedades de uso antes e após envelhecimento artificial do material.

## 2. MATERIAL

### 2.1. RESINA

A resina fornecida pela empresa CIRES – Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, S.A., com a designação Vicir S-1000, foi a utilizada como base para as diversas composições de PVC estudadas.

Os resultados experimentais, obtidos no âmbito deste trabalho por GPC (Gel Permeation Chromatography), foram para a massa molecular média numérica da resina,  $\overline{M}_n = 67.938$  e para a massa molecular média ponderada massicamente,  $\overline{M}_w = 162.270$ .

A avaliação da granulometria da resina, realizada no âmbito deste trabalho, permite estabelecer que a dimensão da maior parte dos grânulos está compreendida entre 0,125 mm e 0,250 mm, apresentando como valor máximo 0,297 mm.

Esta distribuição de granulometrias de resina conduz a uma porosidade significativa o que permite uma boa absorção de aditivos.

## 2.2. CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO

É designada por carga todo o material sólido que se utiliza na composição de um material plástico em proporções superiores a cinco por cento (Rodolfo e Mei, 2009). A presença de carga num plástico normalmente tem como objectivo primário reduzir a quantidade de resina a utilizar para o fabrico de um produto e consequentemente diminuir o preço de custo, podendo ter também como objectivo final, em certas aplicações, a melhoria de algumas propriedades (Yoshiga *et al.*, 2004).

A quantidade de carga a adicionar depende essencialmente de dois factores:

- manter ou se possível melhorar a resistência mecânica da resina;
- não dificultar o processamento.

**Tabela 1. Designação das composições em que é variável o teor de carbonato de cálcio e respectiva densidade**

Designação	Teores de constituintes			Massa espec. (g/cm <sup>3</sup> )
	Resina	Aditivos	Carga	
CB	100	5	0	1,37
C1	100	5	5	1,38
C2	100	5	10	1,43
C3	100	5	15	1,46
C4	100	5	20	1,48
C5	100	5	25	1,50
C6	100	5	30	1,50

No estudo da influência da carga nas propriedades estudadas utilizaram-se as designações sumarizadas na Tabela 1. Nesta tabela apresentam-se, também a massa específica para as composições CB e C1 a C6.

Um dos problemas que se coloca é a molhabilidade da carga pelo polímero, o que por vezes conduz à aglomeração desta, com a consequente perda de propriedades de reforço. Para ultrapassar este problema, a carga utilizada foi sujeita a um tratamento superficial com estearato de cálcio, o que conduz a uma melhor dispersão da carga no PVC (Lambla e Shreiber, 1980).

Dos ensaios granulométricos efectuados no contexto deste trabalho, verificou-se que 50 % das partículas têm um tamanho inferior a  $2\mu\text{m}$ .

### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No contexto deste trabalho foram utilizadas várias técnicas de caracterização, a saber: análise de granulometria, microscopia electrónica de varrimento – SEM – (microscópio marca JEOLT-T330 com voltagens de 0-30kV e resolução de  $80\text{ \AA}$ ), espectroscopia de infravermelho (espectrómetro do tipo PERQUIN –ELMER-683), cromatografia de permeação de gel – GPC - (espectrómetro do tipo PERQUIN –ELMER, série 10), ensaios de tracção (máquina de Ensaio Universal marca INSTRON 1341 na determinação do módulo de elasticidade (E) e da tensão de cedência ( $\sigma_{ced}$ ) e máquina TENSOMETER HOUNSFIELD tipo W na determinação do alongamento à rotura ( $\epsilon_r$ ) e da tensão de rotura ( $\sigma_{rot}$ ), ensaios de tenacidade (Pêndulo Charpy de marca CEAST 6548/000), ensaio de dureza por indentação (Microdurómetro SHIMADZU Modelo M).

#### 3. 1 EQUIPAMENTO LABORATORIAL UTILIZADO PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO ARTIFICIAL DO PVC

A técnica de envelhecimento artificial é utilizada para tornar possível simular de uma forma acelerada o envelhecimento natural dos polímeros. Com efeito, os estudos de envelhecimento natural são morosos e incompatíveis com a premência da necessidade de

resultados. Todavia, é sempre difícil avaliar a correspondência em tempo de um ensaio natural com um artificial.

Normalmente os ensaios de envelhecimento artificial são efectuados em câmaras adequadas que possuem lâmpadas de xénon, uma vez que a radiação emitida por estas lâmpadas é a que mais se aproxima do espectro da radiação solar. Normalmente estas lâmpadas possuem um sistema de arrefecimento ar/água.

As amostras são colocadas no interior da câmara de envelhecimento de modo a serem irradiadas uniformemente.

O equipamento usado para envelhecer as amostras de PVC tinha as seguintes características: lâmpada de xénon, temperatura de corpo negro 50 °C, irradiância – 0,55 w/m<sup>2</sup>, períodos de chuva de duas em duas horas (18 minutos de chuva, seguidos de 102 minutos sem chuva) e ciclo dia/noite – 18 horas de luz e 6 horas de escuro.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

O grau de adesão ou grau de interação entre as fases, ou seja, a interface carga - matriz assume papel decisivo nas propriedades mecânicas finais do produto. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como com as conformações moleculares e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material. O tipo de adesão existente entre o CaCO<sub>3</sub> e o PVC é essencialmente mecânica, resultado do preenchimento pelo polímero das irregularidades da carga. A resistência desta ligação tende a ser baixa (Yoshiga *et. al.*, 2004).

#### 4.1.1. MÓDULO DE ELASTICIDADE E TENSÃO DE CEDÊNCIA

Na Figura 1 apresenta-se a evolução do módulo de elasticidade em função do teor de carga. Constata-se que o módulo aumenta com a carga adicionada à composição base, até cerca de 25 % de carga, após o que parece estabilizar. O valor inicial para o módulo de elasticidade é de 2732 MPa e aumentando até 3721 MPa para o valor de carga de 25 %, o que representa um acréscimo de 36 %.

O aumento do módulo de elasticidade do PVC com a carga já foi previsto por diversos autores (Souza *et. al.*, 2006). Estes

investigadores referem que se verificará sempre um aumento do módulo do composto, quando o aditivo adicionado tiver maior módulo que o polímero e a adesão do polímero ao aditivo for significativa, o que permite inferir que haverá alguma adesão entre o polímero e a carga objecto deste estudo.

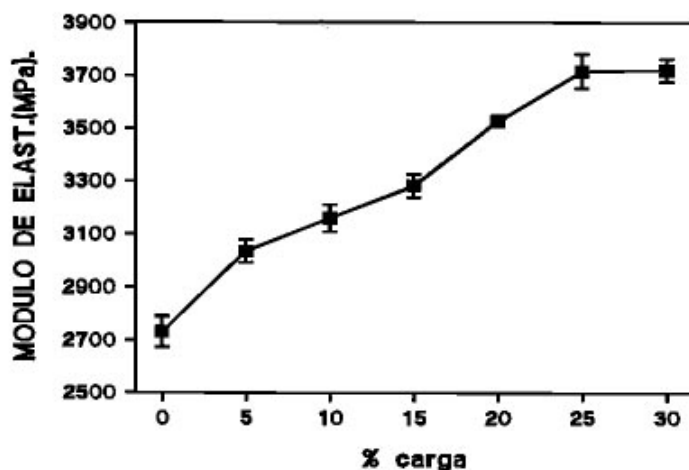


Figura 1. Módulo de elasticidade em função do teor de carga

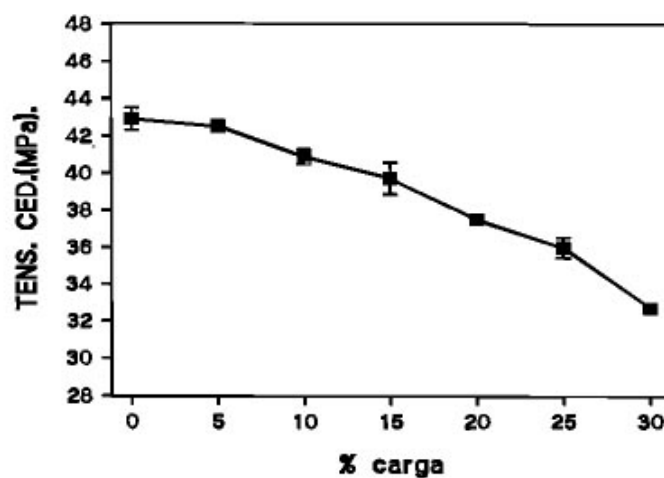


Figura 2. Tensão de cedência em função do teor de carga

Na Figura 2 encontra-se representada a variação da tensão de cedência em função do teor de carga, a partir da composição base (CB) adoptada neste trabalho. Da sua análise conclui-se que a tensão

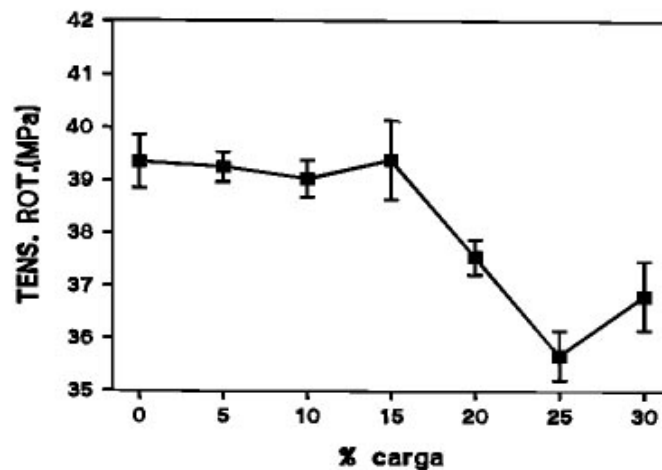


de cedência decresce regularmente com o aumento da carga de 42,913 MPa para 32,685 MPa. Efeito análogo ao de Chauffoureaux (1979) para o PVC carregado com  $\text{CaCO}_3$  tratado superficialmente. A diminuição da tensão de cedência é de aproximadamente 23 % para um aumento de carga de 30 %.

De salientar que a dispersão encontrada para cinco avaliações da tensão de cedência é praticamente nula.

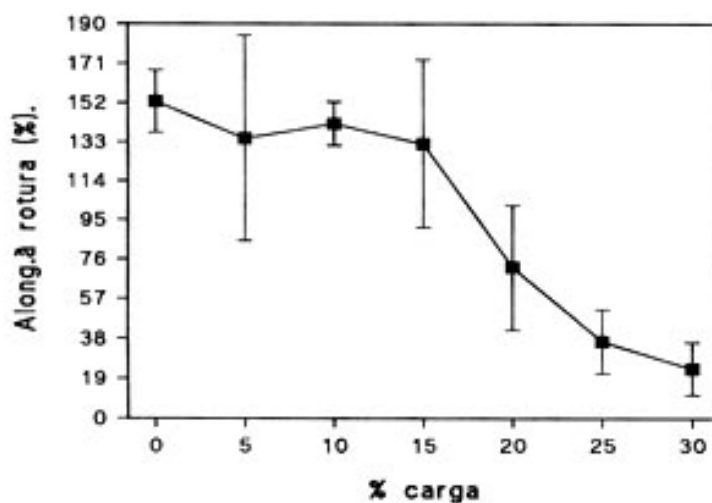
#### 4.1.2. TENSÃO DE ROTURA E ALONGAMENTO À ROTURA

A Figura 3 exibe a evolução da tensão de rotura em função do teor de carga. A sua análise permite concluir que a influência do teor de carga até 15 partes por cem de resina (p.c.r.) não é significativa na variação da tensão de rotura, havendo no entanto um decréscimo significativo até 25 % de carga. A partir desta percentagem observa-se um aumento da tensão de rotura.



**Figura 3. Tensão de rotura em função do teor de carga**

A avaliação do alongamento à rotura dos provetes com diferentes teores em carga apresentou dificuldades devido à forte dispersão de resultados encontrados, em particular para as composições C1 e C3 (Figura 4).



**Figura 4. Alongamento à rotura em função do teor de carga**

No entanto, da análise dos resultados conclui-se que a partir da composição denominada C3, há um decréscimo significativo do alongamento à rotura, passando do valor de 152,7 % correspondente à composição básica (CB), para cerca de 23,5 % para a composição C6. Tais resultados estão de acordo com os encontrados na literatura (Yoshiga *et. al.* 2004, Chauffoureaux 1979), dado que a carga não tem a capacidade de deformação que caracteriza as cadeias macromoleculares do polímero, tanto mais que este é semi-cristalino.

Os resultados obtidos da tensão de rotura e do alongamento à rotura estão de acordo com o pressuposto por Nicolais e Nicodemo (1993) que afirmam que, no caso de boa adesão, a resistência do compósito é semelhante à resistência à rotura do polímero, independentemente da percentagem de aditivo, o que indicia uma boa adesão até 15 p.c.r..

#### 4.1.3. TENACIDADE E MICRODUREZA

A Figura 5 mostra a evolução da capacidade de absorção de energia de impacto em função do teor de carga. A sua análise permite concluir que a capacidade de absorção de energia das amostras quando submetidas a ensaios de impacto Charpy diminui cerca de 75 % com o aumento do teor de carbonato de cálcio até à composição C2 (10 p.c.r.), a partir desta composição o decréscimo observado não é significativo. Resultados semelhantes foram obtidos por diversos autores (Titow, 1990; Wiebeck, 1994; Yoshiga *et. al.* 2004).

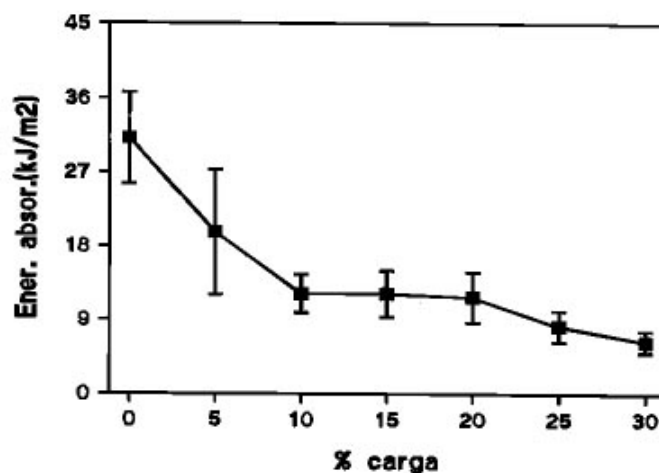


Figura 5. Tenacidade em função do teor de carga

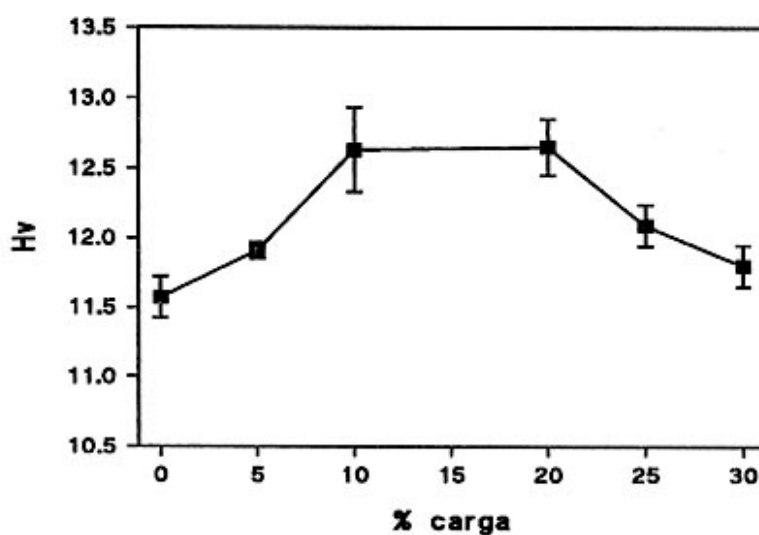


Figura 6. Microdureza em função do teor de carga

Na Figura 6 apresenta-se a evolução da microdureza em função do teor de carga, sendo que a principal ilação a tirar da sua análise é que a introdução de  $\text{CaCO}_3$  conduz sempre a um aumento da microdureza da resina em relação à composição base. O máximo do acréscimo de dureza verifica-se para as composições entre C2 e C4. A

partir da composição C4 a dureza diminui. No entanto, como foi referido, obtêm-se sempre valores superiores à composição base.

A forte redução da resistência ao impacto é acompanhada de um aumento da microdureza, como seria de esperar para cargas frágeis, como o  $\text{CaCO}_3$ , com adesão ao polímero.

#### 4.2. CARACTERIZAÇÃO DO PVC EM FUNÇÃO DO ENVELHECIMENTO

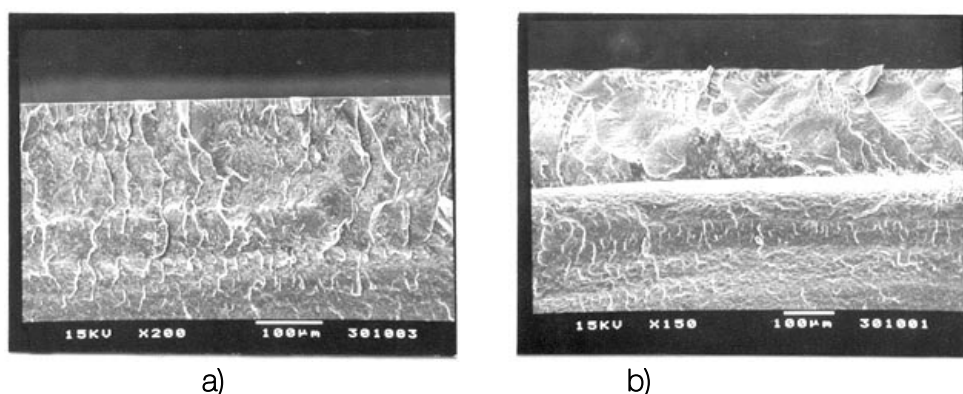
O PVC foi envelhecido artificialmente por intermédio de uma lâmpada de xénon durante 45 dias.

##### 4.2.1. AVALIAÇÃO DA PROFUNDIDADE DE DEGRADAÇÃO E ANÁLISE DA SUPERFÍCIE ENVELHECIDA

Com o objectivo de determinar a profundidade do envelhecimento da camada degradada do polímero foi utilizado o microscópio electrónico de varrimento (SEM).

Comparou-se o aspecto de amostras fracturadas, após terem sido imersas em azoto líquido, antes do envelhecimento e após envelhecimento artificial de 45 dias.

As Figuras 7 a) e b) representam, respectivamente, as fotomicrografias da composição base antes e após envelhecimento artificial de 45 dias.



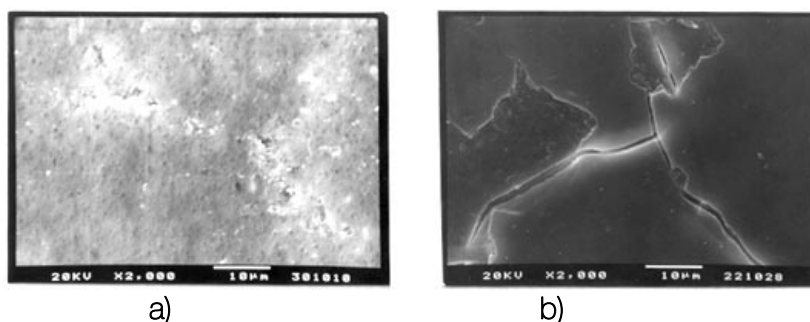
**Figura 7. Fotomicrografias (SEM) de amostras de PVC (CB) a) antes e b) após envelhecimento artificial de 45 dias**

Como se pode observar a morfologia da superfície de fractura é diferente num e noutro caso. Assim, enquanto na amostra não envelhecida não se distingue qualquer zona com aspecto diverso, há homogeneidade, no caso da amostra envelhecida são distintas três

zonas, uma em que a fractura é do tipo frágil, seguida de uma zona de transição e uma terceira em que o aspecto morfológico é semelhante ao da amostra não envelhecida. Foi considerada como camada degradada a primeira zona.

Pese embora não se apresentem neste trabalho as fotomicrografias, com a introdução de carga é notória a diminuição da camada degradada, embora não exista uma variação directa entre a camada degradada e o teor de carga. Sendo a profundidade da camada degradada máxima da ordem de 60  $\mu\text{m}$  (André, 1992).

Relativamente à análise da superfície antes e após envelhecimento foi efectuado um estudo detalhado recorrendo à microscopia de varrimento. Nas Figuras 8 a) e b) apresentam-se as fotomicrografias obtidas por SEM da superfície, respectivamente, não exposta e exposta da composição CB.



a) b)  
**Figura 8. Fotomicrografias (SEM) da superfície: a) não exposta e b) exposta da composição CB**

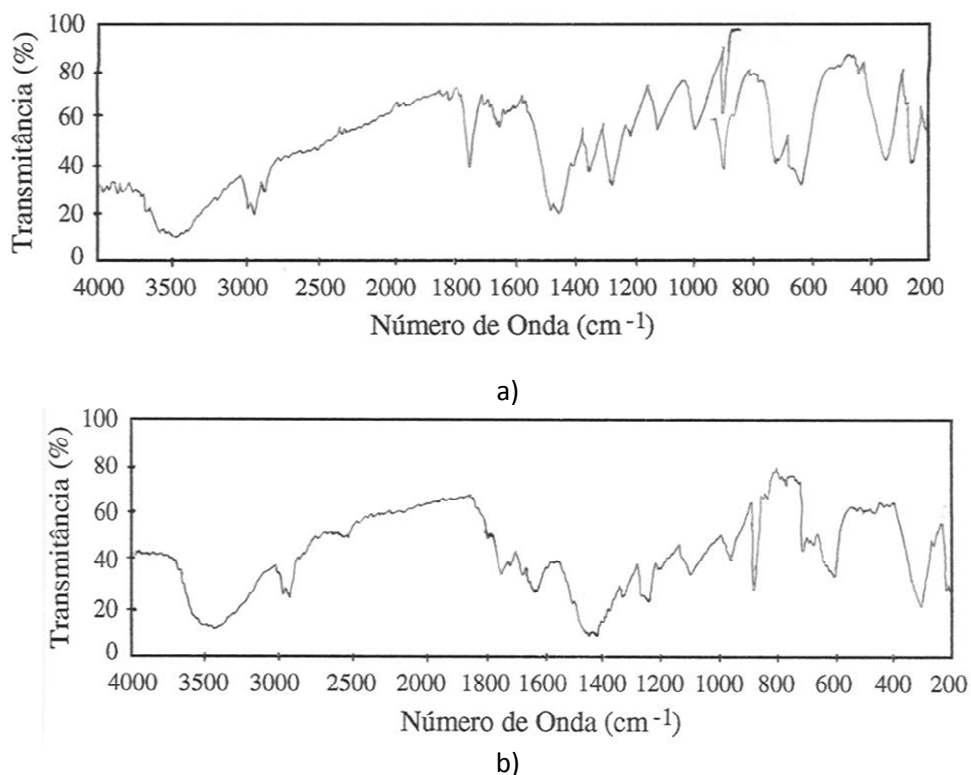
Para a composição CB observam-se alguns pequenos defeitos ou microporosidades na superfície provocadas aquando do processamento. Na superfície já exposta e considerando a mesma composição, verifica-se o aparecimento de placas fissuradas. Contudo, existe a possibilidade de estas placas terem sido fissuradas pela acção da energia do feixe incidente durante a observação. No entanto, este tipo de superfície fissurada não foi observável em qualquer outra composição estudada.

#### 4.2.2. LIGAÇÕES QUÍMICAS

A radiação ultravioleta do espectro solar pode ser absorvida por uma variedade de espécies moleculares, ocorrendo a formação de radicais livres. Estes rapidamente reagem com o oxigénio do ar para

iniciar uma reação de oxidação em cadeia (Carey, 2007) conduzindo à formação de grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ).

A título de exemplo neste trabalho somente se apresentam, na Figura 9, os espectros de infravermelho (IV) relativos à composição C1 antes e após envelhecimento artificial de 45 dias.



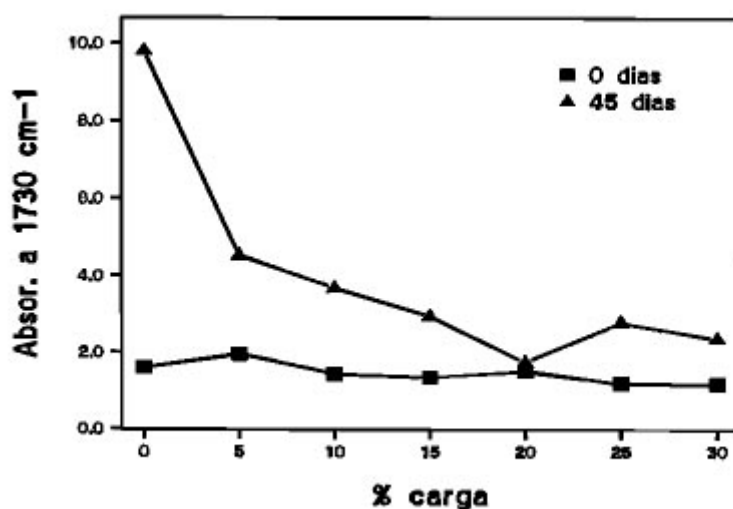
**Figura 9. Espectros de Infravermelho da superfície da amostra de C1: a) antes de envelhecimento e b) após envelhecimento artificial**

Da comparação dos espectros IV, antes e após envelhecimento artificial, verifica-se relativamente a CB a existência após envelhecimento de um pico bem definido na gama de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à ocorrência de grupos do tipo  $\text{C}=\text{C}$ . Além disso, há alargamento significativo do pico correspondente a ligação do tipo  $\text{C}=\text{O}$  e a possível ocorrência de um pico a cerca de  $1800\text{ cm}^{-1}$ , se bem que o alargamento do pico anterior torne difícil a sua definição. Este pico à falta de outra referência na literatura deverá ser devido à presença de  $\text{HCl}$  ( $1785\text{ cm}^{-1}$ ).

Quanto à evolução dos espectros com carga após envelhecimento artificial de 45 dias, quando comparamos com os espectros obtidos com as mesmas formulações e não envelhecidos, poder-se-á constatar o seguinte:

- diminuição do alargamento do pico localizado na banda de  $1455\text{ cm}^{-1}$ , resultante da diminuição de ião carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ );
- aumento com o teor da carga da área do pico de  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C=C) em relação ao pico correspondente a  $1730\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

Foi efectuada uma análise quantitativa da evolução dos grupos carbonilo (C=O) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) em função do teor em carga antes e após envelhecimento, respectivamente, Figuras 10 e 11.



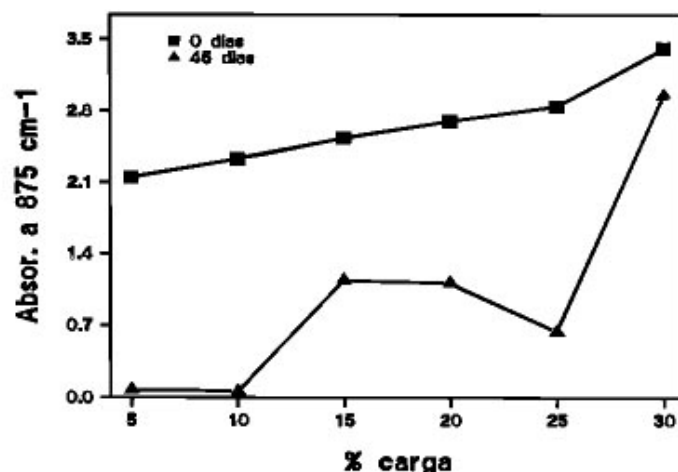
**Figura 10. Variação do teor do grupo carbonilo das composições em que varia o teor de carga (C1 a C6) para as faces, não exposta (0 dias) e exposta (45 dias)**

Com efeito, antes do envelhecimento o grupo C=O mantém-se aproximadamente constante para todas as formulações estudadas, enquanto após o envelhecimento sofre um decréscimo significativo com a carga, atingindo o valor mínimo para C4.

Ao compararem-se os resultados obtidos no âmbito deste trabalho com os de Rabek e Ranby (1984), neste caso referentes a uma composição sem carga e outra aditivada (com 10 p.c.r. de  $\text{CaCO}_3$ ), exposta durante 125 dias à radiação ultravioleta no exterior, constata-se também a existência de um decréscimo do teor do grupo C=O em relação à composição sem carga, indiciando, assim, que o

$\text{CaCO}_3$ , para além de um efeito de substituinte de volume e de reforço, desempenha um papel de protecção quanto ao envelhecimento.

Simultaneamente, o grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ , que aumentava gradualmente com o acréscimo de carga antes do envelhecimento, sofre uma forte redução até teores 10 p.c.r., aumentando em seguida, atingindo o valor máximo para a composição C6, valor quase semelhante ao encontrado no polímero com a mesma composição mas não envelhecido.



**Figura 11. Variação do teor do grupo carbonato das composições em que varia o teor de carga (C1 a C6) para as faces não exposta (0 dias) e exposta (45 dias)**

#### 4.2.3. DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS MOLECULARES

A exposição dos polímeros à radiação ultravioleta conduz à quebra e/ou reticulação das cadeias moleculares. A título de exemplo neste trabalho somente se apresenta o diagrama obtido por cromatografia de permeação por gel (GPC) relativo à distribuição das massas moleculares para a composição C1 não envelhecida (Figura 12).

Da comparação dos valores de massa molecular média numérica ( $\overline{M}_n$ ) e massa molecular média ponderada massicamente ( $\overline{M}_w$ ) antes e após o envelhecimento artificial, é notória a diminuição das duas massas moleculares com o envelhecimento (ver Tabela 2). Comportamento similar foi encontrado por Peprnicek *et. al.* (2006). Contudo, constata-se que o efeito do aumento do teor de carga na variação das massas moleculares não apresenta uma lei de comportamento bem definida, sendo, todavia, de salientar que o índice



de polidispersividade determinado não sofreu alterações significativas com o envelhecimento para qualquer das composições estudadas.

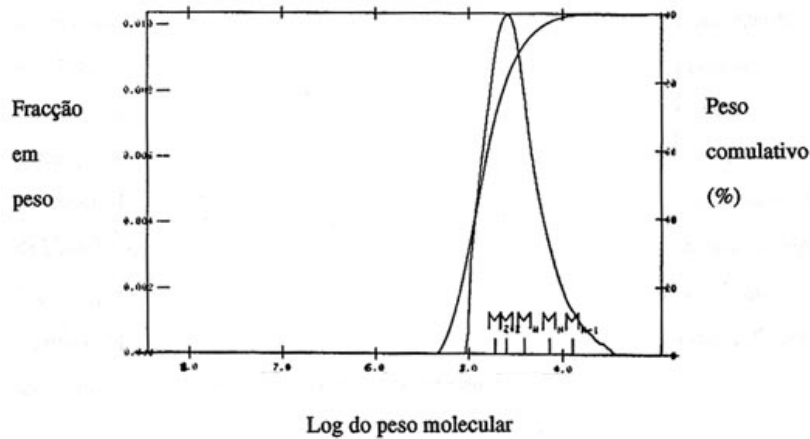


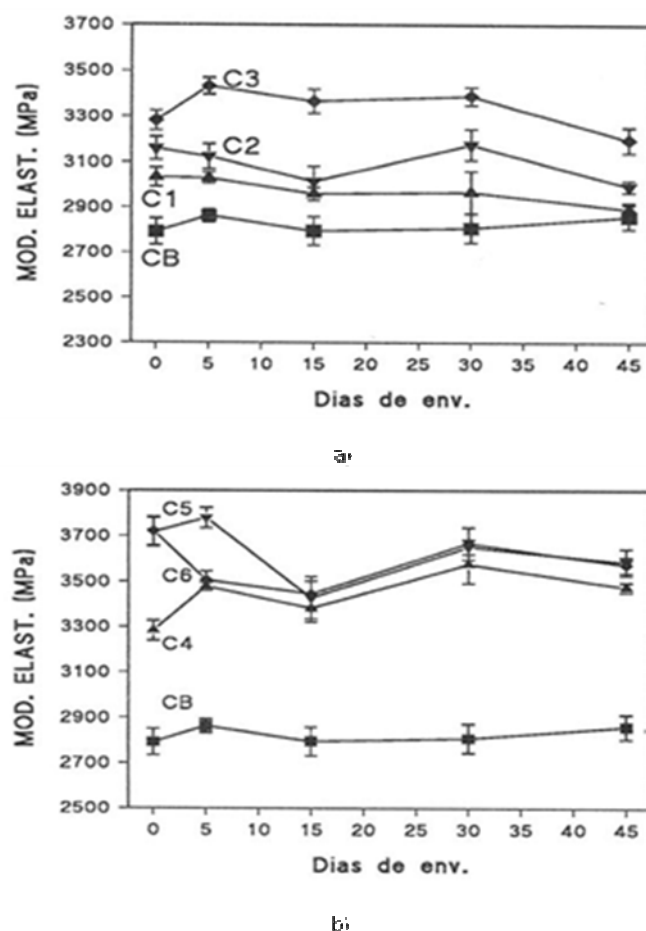
Figura 12. Distribuição das massas moleculares para a composição C1

Tabela 2. Valores da massa molecular média numérica,  $\overline{M}_n$  e da massa molecular média ponderada massicamente,  $\overline{M}_w$ , para as composições CB e C1 a C6 antes de após envelhecimento artificial.

Composição	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	I	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	I
	Antes de envelhecimento			Após envelhecimento		
CB	64604	166850	2,58	40500	89230	2,20
C1	69202	140600	2,02	29554	54638	1,85
C2	65788	156520	2,37	25818	61860	2,40
C3	68939	158190	2,29	21776	49261	2,26
C4	69791	142000	2,03	30471	70064	2,30
C5	66582	151810	2,28	39496	79297	2,01
C6	68806	152660	2,22	32615	70241	2,15

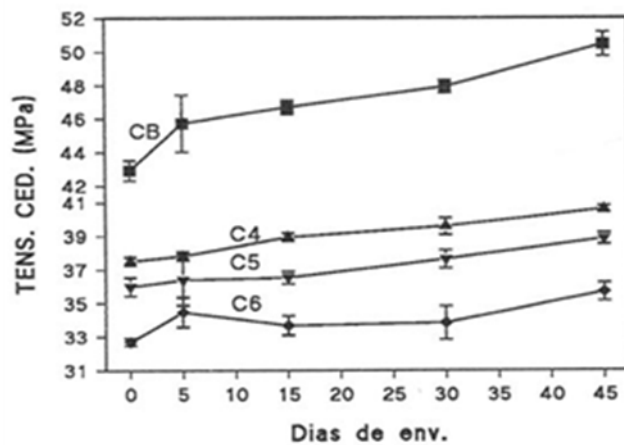
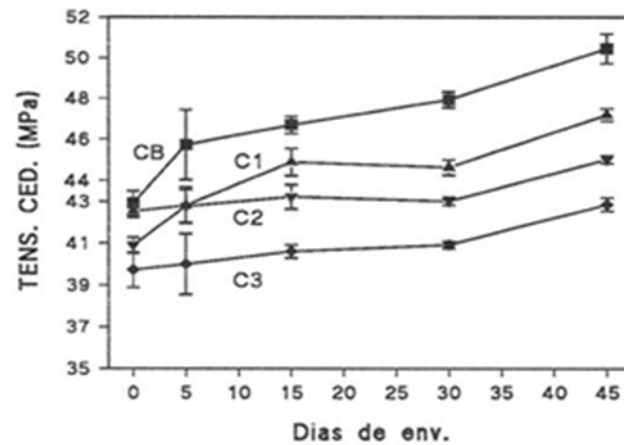
#### 4.2.4. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Da análise da Figura 13 constata-se que, após 45 dias de envelhecimento, o módulo de elasticidade para todas as composições com carga não é alterado significativamente, resultado similar ao apresentado por Rabek (1984).



**Figura 13. Evolução do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento para as composições: a) CB, C1, C2 e C3 e b) CB, C4, C5 e C6**

Quanto à tensão de cedência da observação da Figura 14 verifica-se um aumento progressivo desta propriedade mecânica com o envelhecimento, embora esta tendência seja sempre inferior ao valor encontrado para menores teores em carga após envelhecimento. Assim, por exemplo, se se partir de C3 com um valor de tensão de cedência superior a C4, após 45 dias de envelhecimento a tensão de cedência de C3 é também superior à composição C4 envelhecida durante igual período de tempo.



**Figura 14. Evolução da tensão de cedência em função do tempo de envelhecimento para as composições: a) CB, C1, C2 e C3 e b) CB, C4, C5 e C6**

A tensão de ruptura ( $\sigma_{rot}$ ) de composições com carga após envelhecimento de 45 dias apresenta sempre, qualquer que seja o seu teor, o mesmo valor ( $\sigma_{rot} = 39$  MPa). Walker (1981) refere que o envelhecimento conduz a um aumento da  $\sigma_{rot}$ , no entanto outros investigadores são de opinião contrária (Lambla e Shreiber, 1980). Donde se poderia concluir que a  $\sigma_{rot}$  não parece ser uma propriedade capaz de traduzir o efeito do aumento do teor de aditivo de carbonato de cálcio, nem sequer o efeito do envelhecimento artificial.

O alongamento à rotura após envelhecimento de 45 dias em amostras com carga é sempre inferior ao valor encontrado antes do envelhecimento. O valor do alongamento final cifra-se na ordem dos 30%, à excepção de C6 em que esta propriedade decresce com o envelhecimento para aproximadamente 8%.

É de referir que ensaios de envelhecimento natural, resultantes de diferentes ambientes (meio urbano, rural e industrializado), ao fim de 2 anos apresentam valores de alongamento semelhantes aos encontrados no envelhecimento artificial de 45 dias. De notar que embora exista uma correlação no que diz respeito ao alongamento entre amostras envelhecidas natural e artificialmente, tal não ocorre com a tensão de rotura.

Para envelhecimentos de 45 dias todas as composições com carga apresentam um aumento significativo da microdureza (Hv), à excepção da composição C6. Nesta formulação a Hv é de difícil avaliação devido à aglomeração da carga, no entanto o comportamento das restantes formulações indicia uma degradação acentuada do material, tal como constatado por Pepmicek *et. al.* (2006).

## 5. CONCLUSÕES

No que concerne à influência da carga nas ligações químicas para amostras não envelhecidas verifica-se, da análise dos espectros de I.V., que a introdução de  $\text{CaCO}_3$  conduz a um aumento do teor de ligações duplas  $\text{C}=\text{C}$  em relação a CB, o que é prenúncio do aumento da degradação com a introdução deste aditivo;

Os resultados dos ensaios de tracção revelam um aumento do módulo de elasticidade com o aumento de teor de  $\text{CaCO}_3$  (0 a 30 p.c.r.), devido ao efeito de reforço. A tensão de cedência decresce com o aumento do teor de  $\text{CaCO}_3$ . Os resultados da tensão de rotura mostram que, para baixos teores de carga (inferiores a C3) esta propriedade mecânica não é alterada decrescendo cerca de 10 % para teores mais elevados de carga, sendo que o alongamento à rotura diminui com o aumento do teor de carbonato de cálcio. Estes resultados, indicativos da fragilização do PVC devido à presença de inclusões no meio da matriz polimérica, são semelhantes aos obtidos por Rodolfo e Mei (2009);

O teor do grupo  $\text{C}=\text{O}$ , bem como das duplas ligações  $\text{C}=\text{C}$  aumentaram com o envelhecimento. No entanto, é de referir que o acréscimo do grupo carbonilo com o envelhecimento é tanto menor

quanto maior é o teor do carbonato de cálcio. Em consequência pode-se inferir que a carga desempenha um papel protector em relação à degradação;

As composições com carbonato de cálcio apresentam uma diminuição das massas moleculares, revelando a ocorrência de cisões das cadeias moleculares, provavelmente acompanhadas de algumas reticulações;

A carga desempenha, para além do papel de agente de reforço e de substituinte de volume, também tem um efeito protector, como já foi afirmado por Rabek e Ranby (1984), podendo em certos casos (C2) obter um efeito protector semelhante ao de aditivos especificamente adicionados para o efeito.

## BIBLIOGRAFIA

- André, J. R. S. (1992) Tese de Mestrado, Influência da Carga e do Pigmento na Resistência ao Envelhecimento do PVC Rígido, Universidade do Minho;
- Carey, F.A. (2007) "Organic Chemistry", 7<sup>a</sup> ed., Mc-Graw-Hill International Edition, New York;
- Chemical Market Associates (2008) – "2008 World Vinyls Analysis", Chemical Market Associates, Inc., Houston;
- Chauffoureaux, J. C. (1979) "Mechanical Properties of Rigid Polyvinyl Chloride, Effect of Fillers", Pure and Appl. Chem., Vol. 51, 1123-1147;
- Gordon, J. H., Robert, A.S., (2003) "The influence of filler particles and polymer structure on the mobility of polymer molecules", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 26, 3099-3102;
- Lambla, M., Shreiber, H. P. (1980) "Relations Entre les Caracteristiques Physico-chimiques des Charges et les Proprietes Mecaniques des Polymeres (PVC) Plastifies et Charges ", European Polymer Journal, Vol. 16, 211-218;
- Nicolais, L., Nicodemo, L. (1973) "Strength of Particulate Composites", Polymer Engineering Science, 13, 469-479;
- Pepmicek, T., Kalendova, A., Pavlova, E., Simonik, J., Duchet, J. (2006) "Poly(vinyl chloride)-paste/clay Nanocomposites: Investigation of Thermal and Morphological Characteristics" Polymer Degradation and Stability, 91, 3322-3329,
- Rabek, J. F., Ranby, B. (1984) "The Role of Commercial Pigments in the Photo-degradation of Poly(vinyl chloride) (PVC)" Polymer Degradation and Stability, 8, 37-53;
- Rodolfo Jr A, Mei, L. H. I. (2009) "Nanocompósitos de PVC com Argila Organicamente Modificada: Efeitos do Processamento e do Método de Incorporação da Argila", Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 19, nº 1, 1-9;
- Souza, M. A., Pessan, L. A., Rodolfo Jr A. (2006) "Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas", Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 4, 257-262;

- Yoshiga, A., Toffoli, S. M., Wiebeck, H. (2004) "Estudo do Composto PVC Reciclado/ $\text{CaCO}_3$  em Pastas Vinílicas", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 14, nº 3, 134-141;
- Titow, W. V. (1990) "PVC Plastics Properties, Processing and Applications", Elsevier Applied Science, New York;
- Walker, R. P. (1981) "The Effects of UV Aging on PVC Pipes" *Proceedings of the International Conference on Underground Plastic Pipe*, New Orleans, LA, March 30- April 1, 436-448;
- Wiebeck, H., (1994) "Influência de Cargas Minerais nas Propriedades de Escoamento e de Resistência Mecânica de um Plastisol (Suspensão Vinílica)", in: *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 1287-1299.